

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-054133

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

(21)Application number : 05-219203

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD  
TOSHIMA SEISAKUSHO:KK

(22)Date of filing : 12.08.1993

(72)Inventor : TANAKA HIROYUKI  
NATE TATSUO  
ENDO SHINOBU  
FURUYAMA KOICHI

## (54) ITO TARGET FOR SPUTTERING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ITO target for sputtering in which the suppression of the occurrence of blackening is enabled by incorporating a sintered body essentially consisting of indium oxide and tin oxide with a specified amt. of cerium oxide.

CONSTITUTION: A sintered body essentially consisting of indium oxide and tin oxide and contg. tin oxide by about 5-30wt.% (expressed in terms of SnO<sub>2</sub>) is incorporated with cerium oxide by 0.1-3% (expressed in terms of CeO<sub>2</sub>). This sintered body is obtd., e.g. by adding cerium powder to oxide indium and tin oxide powder as a starting raw material and sufficiently mixing and pulverizing it into fine grains with  $\leq 0.07\mu\text{m}$  average particle diameter having a specific componental compsn., subjecting the same to a solid solution treatment preferably at about 1000-1200° C, thereafter executing compacting at about  $\geq 1350^\circ\text{C}$  and sintering the same at about  $\geq 1350^\circ\text{C}$  in an oxygen-contg. atmosphere. By using the sintered body as an ITO target for sputtering, stable plasma is generated without causing blackening occurring an abnormal discharge phenomenon to obtain a formed film of high quality.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-54133

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 14/34

識別記号

庁内整理番号

A 9046-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-219203

(22) 出願日 平成5年(1993)8月12日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(71) 出願人 593163449

株式会社豊島製作所

埼玉県東松山市大字下野本1414番地

(72) 発明者 田中 裕之

千葉県市川市南大野2-8-13

(72) 発明者 名手 達夫

千葉県船橋市本郷町507-1

(72) 発明者 遠藤 忍

東京都狛江市猪方3-26-13

(72) 発明者 古山 晃一

埼玉県狭山市入間川1-6-6

(54) 【発明の名称】 スパッタリング用ITOターゲット

(57) 【要約】

【目的】 表面における黒化の発生を抑制することが可能なスパッタリング用ITOターゲットを提供する。

【構成】 酸化インジウムと酸化錫を主成分とした焼結体であって、0.1~3重量% (CeO<sub>2</sub> 換算) の酸化セリウムを含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化インジウムと酸化錫を主成分とした焼結体であって、0.1～3重量% ( $\text{CeO}_2$  換算) の酸化セリウムを含有することを特徴とするスパッタリング用 ITO ターゲット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明導電膜作成に使用するスパッタリング用 ITO ターゲットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 スパッタリングによって得られる透明導電膜としてインジウム、錫及び酸素から成る ITO 膜はその抵抗値の低さと透明性から有望な膜として注目されている。ITO 膜の形成にはスプレイ法や CVD 法等の化学的成膜法、あるいは真空蒸着法やスパッタリング法等の物理的成膜法などを適用することができるが、大面積で成膜することが可能でかつ低抵抗膜を再現性良く形成できることからスパッタリング法が多く用いられている。スパッタリング法によって ITO 膜を形成する場合には、酸化インジウムと酸化錫を主成分とした焼結体がスパッタリング用 ITO ターゲット（以下、これを ITO ターゲットと称する）として使用される。この ITO ターゲットは、通常、酸化インジウムと酸化錫の粉末混合体を常温でプレス成形した後、成形体を更に酸素を含む雰囲気にて 1350～1650℃で焼結して製造されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような ITO ターゲットを生産ライン等で長時間スパッタリングすると、ターゲット表面に黒化と呼ばれる変質層が生じ、これにより成膜速度が低下し、生産性が低下するという問題が生じるのみならず、この黒化は異常放電現象を引き起こすことが知られている。そして、成膜中に異常放電現象が起これば、プラズマ状態が不安定となり、安定した成膜が行われず、形成された膜の構造が悪化し、膜の特性値が劣化するという不都合を生じる。従って本発明は、上述した問題点を解消し、黒化の発生を抑制することが可能な ITO ターゲットを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するものとして、本発明の ITO ターゲットは、酸化インジウムと酸化錫を主成分とした焼結体であって、0.1～3重量% ( $\text{CeO}_2$  換算) の酸化セリウムを含有することを特徴とする。

## 【0005】

【作用】 ITO ターゲットとして用いられる焼結体は、酸化インジウムと酸化錫を主成分とし、酸化錫は通常 5～30重量% ( $\text{SnO}_2$  換算) 含有される。この焼結体においては主成分である酸化インジウム、酸化錫は少なくとも一部は固溶体として存在しており、残りは複酸化

物、各々単一の酸化物、またはそれらの混合物の状態で存在している。酸化錫は酸化インジウム中に完全に固溶していることが好ましい。

【0006】 本発明の ITO ターゲットは、上記成分に酸化セリウムが 0.1～3重量% ( $\text{CeO}_2$  換算) 添加されることが重要である。この添加によって、スパッタリングにおけるターゲット表面の黒化、ひいては異常放電現象が抑制できる。これは次の理由によると推察される。単独に存在する酸化セリウムは不定比化合物であり、一般に  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.26$ ) で表される。ここで  $x$  は化学量論比からの酸素の欠損を表す。焼結体中において酸化セリウムは酸素欠損状態にあると思われる。酸素欠損状態の酸化セリウム粉末を原料として用いた場合は化学量論比にはならず、また化学量論比の酸化セリウム粉末 ( $\text{CeO}_2$ ) を原料として用いたとしても、高温での焼結時に酸素の欠損が起これば、酸素欠損状態の酸化セリウムの酸化速度は酸化インジウムや酸化錫のそれよりも大きい。酸化セリウムを添加することによって酸化インジウムの酸化を抑え、ITO ターゲットの局所的な表面抵抗の悪化を抑えることができるために黒化の発生が抑制できると推察される。

【0007】 酸化セリウムの含有量が 0.1重量% ( $\text{CeO}_2$  換算) 未満であると黒化の抑制が十分でなく、異常放電の回数は従来品と変わらない。一方、酸化セリウムの含有量が 3重量% ( $\text{CeO}_2$  換算) を超えると黒化の発生は抑えられるものの、成膜した ITO 膜の抵抗率の上昇や透過率の低下が著しくなる。従って、酸化セリウムの含有量は 0.1～3重量% ( $\text{CeO}_2$  換算) と定めた。特に好ましい範囲は 0.5～2重量% である。酸化セリウムは焼結体中に均一に分散している方が好ましく、出発原料の平均粒径は 0.1  $\mu\text{m}$  以下が好ましい。

【0008】 次に、本発明の ITO ターゲットの製造方法の一例を述べる。出発原料である酸化インジウム、酸化錫粉末に酸化セリウム粉末を加え十分に混合・粉碎して、平均粒径 0.07  $\mu\text{m}$  以下となるように微粒子化を行って焼結性を高めた後に、好ましくは 1000～1200℃の温度で固溶化処理を行い、その粉末を用いてプレス成形を行い、次いで 1350℃以上、好ましくは 1400～1550℃の温度、酸素を含む雰囲気中で焼結を行う。

## 【0009】

【実施例】 本発明を実施例により更に詳細に説明する。

## 実施例 1

平均粒径 0.07  $\mu\text{m}$  の酸化インジウム粉末 89重量% と平均粒径 1  $\mu\text{m}$  の酸化錫粉末 10重量% と平均粒径 0.1  $\mu\text{m}$  の酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) 粉末 1重量% を配合し、3重量% の酢酸ビニール系バインダーを添加した後、湿式ボールミル中で 18時間混合し、乾燥および造粒を行った。得られた造粒粉を 1 ton/cm<sup>2</sup> でプレス成形した後、酸素を含む雰囲気中で焼結を行った。焼

結工程は室温から1300℃までを23時間にて昇温し、1300℃から100分の昇温時間にて1450℃まで温度上昇させる。その後、1500℃まで50分の昇温時間にて温度上昇させ、1500℃にて5時間保持する。このようにして直径152mm、厚さ5mmの大きさの円盤状焼結体を得た。

【0010】得られた焼結体の相対密度は85～86%、化学分析による錫組成は7.8～7.9重量%、セリウム組成は0.8重量%であり、 $\text{SnO}_2$ に換算すると10重量%、 $\text{CeO}_2$ に換算すると1.0重量%になる。この焼結体をスパッタリング用ターゲットとして使用し、DCマグネトロンスパッタリング法によって試験を行った。スパッタリング条件は、投入電力2W/cm<sup>2</sup>、ガス圧0.4Pa、Arガス中のO<sub>2</sub>分圧は2容量%とした。ターゲット使用開始時（積算電力0.1kWh）に成膜したITO膜の比抵抗と透過率を、夫々四端針法、分光光度計にて測定した。また、連続スパッタリング後（積算電力20kWh）における黒化の生成状況を観察し、異常放電回数も調べた。

#### 【0011】実施例2

配合割合を酸化インジウム粉末89.5重量%、酸化錫粉末10重量%、酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ）粉末0.5重量%とした以外は実施例1と同様にして焼結体を作成し、スパッタリング試験を行った。得られた焼結体の相対密度は85～86%、化学分析による錫組成は7.8～7.9重量%、セリウム組成は0.4重量%であり、 $\text{SnO}_2$ に換算すると10重量%、 $\text{CeO}_2$ に換算すると0.5重量%になる。

#### \* 【0012】実施例3

配合割合を酸化インジウム粉末88重量%、酸化錫粉末10重量%、酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ）粉末2重量%とした以外は実施例1と同様にして焼結体を作成し、スパッタリング試験を行った。得られた焼結体の相対密度は85～87%、化学分析による錫組成は7.8～8.0重量%、セリウム組成は1.6重量%であり、 $\text{SnO}_2$ に換算すると10重量%、 $\text{CeO}_2$ に換算すると2.0重量%になる。

#### 10 【0013】比較例1

配合割合を酸化インジウム粉末90重量%、酸化錫粉末10重量%とした以外は実施例1と同様にして焼結体を作成し、スパッタリング試験を行った。得られた焼結体の相対密度は86～87%、化学分析による錫組成は7.8～7.9重量%であり、 $\text{SnO}_2$ に換算すると10重量%になる。

#### 【0014】比較例2

20 配合割合を酸化インジウム粉末86重量%、酸化錫粉末10重量%、酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ）粉末4重量%とした以外は実施例1と同様にして焼結体を作成し、スパッタリング試験を行った。得られた焼結体の相対密度は85～86%、化学分析による錫組成は7.7～7.9重量%、セリウム組成は3.3重量%であり、 $\text{SnO}_2$ に換算すると10重量%、 $\text{CeO}_2$ に換算すると4.0重量%になる。以上の試験で得られた結果を表1に示す。

#### 【0015】

\* 【表1】

	ターゲット中の $\text{CeO}_2$ 量	成膜したITO膜の特性（初期*）		ターゲットのスパッタリング特性（20kWh後）	
		比抵抗	透過率	表面状態	異常放電の頻度
実施例1	1.0重量%	$1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$	87%	黒化少ない	0.3回/min
実施例2	0.5	1.7	89	黒化少ない	0.2
実施例3	2.0	1.9	88	黒化無し	0.1
比較例1	—	1.7	90	黒化多い	4.6
比較例2	4.0	3.0	80	黒化無し	0.1

\* 積算電力0.1kWh（黒化はいずれの例でも発生していない）

#### 【0016】

【発明の効果】本発明のITOターゲットを用いれば、成膜したITO膜の特性を損なうことなく、黒化の発生を抑えることが可能である。また、長時間のスパッタリ

ングにおいて問題となっていた異常放電現象はほとんど起こらず、長期的な使用においても安定した良質のITO膜を形成することができる。